

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-69506

⑬ Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)3月25日

C 01 B 13/32
C 01 G 23/00

C 6939-4G
7158-4G

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 複合金属酸化物超微粒子

⑯ 特 願 平1-205031

⑰ 出 願 平1(1989)8月7日

⑱ 発 明 者 今 野 紀 二 郎 埼玉県狭山市柏原3161-307 狭山ニュータウン71-7

⑲ 発 明 者 榎 本 孝 道 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

⑳ 出 願 人 株 式 会 社 リ コ ー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号

㉑ 代 理 人 弁 理 士 池 浦 敏 明 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

複合金属酸化物超微粒子

2. 特許請求の範囲

(1) 界面活性剤-水-無極性有機液体系又は界面活性剤-水-アルカノール-無極性有機液体系V/O型マイクロエマルジョン相に、2種以上の異なる金属のアルコキシド又はそれらの前駆体を添加し、加水分解反応を行なうことにより製造されてなる複合金属酸化物超微粒子。

(2) 前記2種以上の異なる金属のアルコキシドがバリウムアルコキシド及びチタニウムアルコキシドである請求項(1)記載の複合金属酸化物超微粒子。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は複合金属酸化物超微粒子に関し、詳しくは、特定のV/O型マイクロエマルジョン相で2種以上の異なる金属のアルコキシドを加水分解させることにより製造された複合金属酸化物超微粒子

に関する。

〔従来の技術〕

近時、金属酸化物超微粒子の研究が行なわれ、またその用途拡大等も大いに検討されるようになってきた。例えば、(i)硫酸塩水溶液中でアルミニウムトリ-sec-ブトキシドを加水分解することにより粒径0.1-0.9 μ mのアルミナ水和物粒子を得る方法などはすでに知られている。また(ii)界面活性剤-水-炭化水素液体系を用い共沈法によりFe₂O₃、ZnO、Ba(OH)₂、Sr(OH)₂、Ca(OH)₂などの存在下でCO₂を吹き込んで、これらの炭酸塩の微粒子体を製造する方法も提案されている。なお、ここで言う超微粒子とは、粒径1000Å以下、殊に300Å以下のものをさしている。

〔発明が解決しようとする課題〕

ところが、前記(i)の方法によったのでは、超微粒子体の製造は難しく、しかも均一な粒径分布のものとはならないなどという欠点がある。また、(ii)の方法では、得られた粒子の大きさや粒径が、添加した電解質水溶液の可溶化状態に著しく左右

されるといった欠点がある。

なお、本発明者の一人は、製造手段が簡単で工業的大量生産が容易に行なえるものとして、特定のV/O型マイクロエマルジョン相で、金属アルコキシド又はオルト珪酸アルキルエステルを加水分解することにより得られる超微粒子状金属酸化物又は珪素酸化物に関する提案を先に行なった(特開昭63-185802号公報)。ただ、該公報において具体的に述べられているのは、Al、ZrあるいはVのアルコキシドを単味で使用する場合についてのみであって、2種以上の金属アルコキシドを用いる複合金属酸化物超微粒子に関しては、全く述べられていない。

そのため、本発明者は前記したような問題点を解決するために更に検討した結果、本発明に到達した。

従って、本発明は製造手段が簡単で、製造コストが低く、ロット差が小さく、しかも工業的大量生産が容易に行なえる複合金属酸化物超微粒子を提供することを目的とする。

- 3 -

性界面活性剤が使用されている場合には、油溶化されておく必要から、アルコール、脂肪酸、非イオン界面活性剤、アルカノールなどを添加し油溶性にして超微粒子体の生成が行なわれる。従って、前記の分散質は、結局のところ、核となる複合金属酸化物超微粒子の周囲が油溶化された界面活性剤で被覆されている状態を呈したものとなっている。

ちなみに、界面活性剤/水/無極性有機溶剤の三成分あるいは界面活性剤/水/アルカノール/無極性有機溶剤の四成分からなるV/O型マイクロエマルジョンは、水の高分散系で熱力学的に安定した溶液である。

本発明に係る複合金属酸化物超微粒子の製造で使用する水溶性又は油溶性界面活性剤の代表例としては、

(1) R^1OSO_3H

(但し、 R^1 は C_6-C_{12} のアルキル基であり、好ましくは不飽和アルキル基、側鎖アルキル基である。 H はアルカリ金属又はアルカリ土類

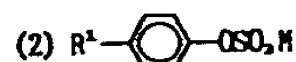
〔課題を解決するための手段〕

本発明によれば、界面活性剤-水-無極性有機液体系又は界面活性剤-水-アルカノール-無極性有機液体系V/O型マイクロエマルジョン相に、2種以上の異なる金属のアルコキシド又はそれらの前駆体を添加し、加水分解反応を行なうことにより製造されてなる複合金属酸化物超微粒子が提供される。

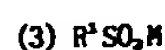
以下に本発明を更に詳細に説明すると、本発明における超微粒子体は粒径1000Å以下の複合金属酸化物であり、一般には、この複合金属酸化物超微粒子が分散質として分散媒中に分散された状態として得られ、そして、その分散媒は無極性有機溶剤である。但し、本発明の超微粒子体(水溶性又は油溶性のイオン界面活性剤を吸着若しくは付着した複合金属酸化物)の製造に際して、油溶性界面活性剤が使用されている場合には、油溶性界面活性剤単独の採用でもかまわないが、適宜、アルコール、脂肪酸、非イオン界面活性剤、アルカノールなどが添加されていてもよい。一方、水溶

- 4 -

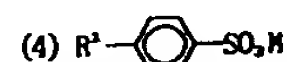
金属である。)



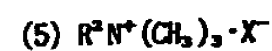
(但し、 R^1 及び H は前記(1)と同じである。)



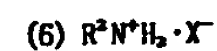
(但し、 R^1 及び H は前記(1)と同じである。)



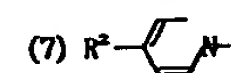
(但し、 R^2 及び H は前記(1)と同じである。)



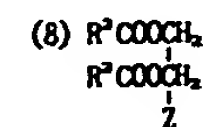
(但し、 R^2 は C_6-C_{12} のアルキル基、 X^- はハロゲンイオンである。)



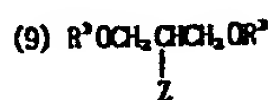
(但し、 R^2 及び X^- は前記(5)と同じである。)



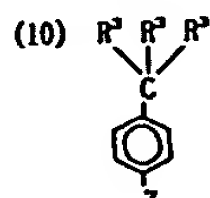
(但し、 R^2 及び X は前記(5)と同じである。)



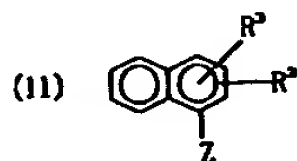
(但し、 R^3 は C_6-C_{12} のアルキル基、 Z は $-SO_3H$ 、 $-OSO_3H$ 若しくは $-COOH$ のアルカリ金属又はアルカリ土類金属である。)



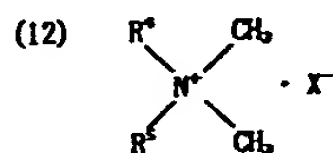
(但し、 R^2 及び Z は前記(8)と同じである。)



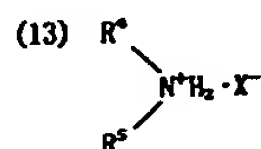
(但し、 R^3 及び Z は前記(8)と同じである。)



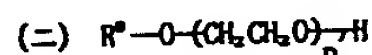
(但し、 R^3 及び Z は前記(8)と同じである。)



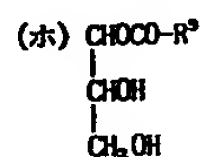
(但し、 R^4 及び R^5 はともにアルキル基であって、両アルキル基の全炭素数が10-36のものである。 X^- はハロゲンイオンである。)



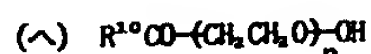
は側鎖アルキル基である。 n は1-20、好ましくは1-10の整数である。)



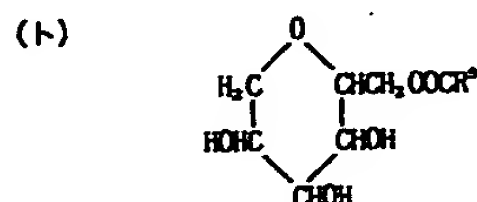
(但し、 R^8 は前記式(ハ)と同じである。 n' は1-20、好ましくは4-10の整数である。)



(但し、 R^9 は炭素数8-20のアルキル基であり、好ましくは不飽和又は側鎖アルキル基である。)



(但し、 R^{10} は炭素数4-20、好ましくは8-18のアルキル基であり、特に好ましくは不飽和又は側鎖アルキル基である。 n は前記式(ハ)と同じである。)



(但し、 R^6 、 R^7 及び X^- は前記(12)と同じである。)



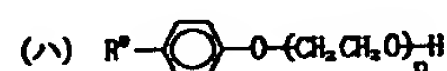
(但し、 R^6 は C_6 - C_{10} 、好ましくは C_{12} の飽和、不飽和又は側鎖アルキル基であり、また R^7 は C_1 - C_{10} 、好ましくは C_2 の飽和、不飽和又は側鎖アルキル基である。)

などが挙げられる。

また、これら界面活性剤に添加されるアルコール、脂肪酸、非イオン界面活性剤及び/又はアルカノール(米国デュポン社製の陰イオン界面活性剤)を例示すれば下記のもの挙げられる。

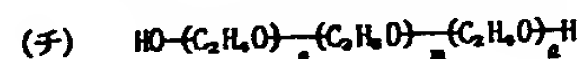
(イ) アルコール(炭素数が1-20、好ましくは1-10のアルキル基を有するもの)

(ロ) 脂肪酸(炭素数が1-20、好ましくは1-10のアルキル基を有するもの)



(但し、 R^9 は炭素数1-20、好ましくは1-10のアルキル基であり、特に好ましくは不飽和又

(但し、 R^9 は前記式(ホ)と同じである。)



(但し、 q は1-10、好ましくは1-3の整数であり、また m は5-20、好ましくは5-10の整数である。)

(リ) アルキルアリールスルホン酸塩。

これら界面活性剤(アルカノール含む)、アルコール、脂肪酸などはそれぞれを単独で使用してもよいが2種以上併用してもかまわない。

無極性有機液体は、分散液が調製された際には、主として非水系分散媒として存在するものである。このような有機液体(有機溶媒)としては、種々のものが使用されるが代表例として、ケロシン、アイソパーH(商品名、エッソスタンダード石油社製)などの石油系炭化水素;ヘキサン、オクタン、シクロヘキサン、シクロペンタン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの無極性炭化水素;四塩化炭素、トリクロロエチレン、テトラクロロエタン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素;ジ

エチルエーテル、イソプロピルエーテルなどのエーテル；エチルアセテート、プロピルアセテート、フェニルアセテートなどのエステル；オクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ベンゾイルアルコールなどのアルコールなどが挙げられ、中でもシクロヘキサンの使用が特に有効である。これら溶剤は単独で用いてもよいし、また二種以上併用してもよい。

本発明の複合金属酸化物超微粒子を製造するには、単に、上記三成分系又は四成分系のW/O型マイクロエマルジョン相に、2種以上の異なる金属のアルコキシド又はそれらの前駆体（即ち、金属及びアルコール）を添加して、加水分解させればよい。この場合、触媒の存在下で加水分解を行なうと一層有利である。触媒としては、アルカリ（NaOH等）、アンモニアなどを使用できる。

また、この2種以上の金属アルコキシドの加水分解反応による複合金属酸化物超微粒子の製造は、攪拌条件下で行なうのが好ましい。

かくして製造された本発明の複合金属酸化物超

微粒子を含有するマイクロゲル分散液にあっては、超微粒子体に油溶性界面活性剤の親水基側が強固に付着乃至は吸着し、そして、それが無極性有機溶剤中に分散された状態を呈している。本発明におけるマイクロゲル自体は水不溶性のため水性、油性の両方に分散が可能である。従って、本発明の超微粒子の製造では、必要により、後に分散媒を有機液体から水に替えることが考えられてよい。

本発明で用いられる2種以上の金属アルコキシドの金属の具体例としては、チタン及びバリウムが挙げられるが、これらだけに限られるものではなく、金属アルコキシドを形成する金属であればよい。また、本発明で用いられる金属アルコキシドのアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル基などが挙げられる。

本発明の複合金属酸化物、具体的にはチタン酸バリウムは、結晶性の超微粒子として得られるため、この超微粒子を不活性気体中で融点以上に加熱し、熔融体を形成後、冷却することにより、チタン酸バリウム焼結体とすることができる。

- 11 -

〔発明の効果〕

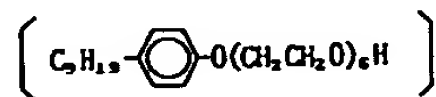
本発明の複合金属酸化物超微粒子は、W/O型エマルジョンを調製し、これに2種以上の異なる金属のアルコキシド又はそれらの前駆体を添加し、加水分解させるという簡単な工程で得られる粒径約1000Å以下の超微粒子体であるので、製造手段が簡単で製造コストが低く、且つ工業的大量生産が容易に行なえる高品質超微粒子である。

〔実施例〕

次に、本発明を実施例により更に詳細に説明する。

実施例 1

界面活性剤としてNP-6



を、無極性有機液体としてシクロヘキサンを、触媒としてアンモニア水を、更に金属アルコキシドとしてバリウム-ジ-iso-プロポキシド（ $\text{Ba}(\text{iso}-\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2$ ）とチタニウム-テトラ-n-ブトキシド（ $\text{n}-$

- 13 -

- 12 -

$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$ 。）を、夫々用いて複合金属酸化物超微粒子の製造を行なった。

まず、アンモニア水を0.1モルNP-6/シクロヘキサン1kg中に可溶化させた。次に、バリウム-ジ-iso-プロポキシドとチタニウム-テトラ-n-ブトキシドの1/1モル比の混合物を2-プロパノールに溶解した溶液（0.01モル/kg濃度）を、前記可溶化溶液に添加し、25℃±1℃の温度で攪拌して、加水分解反応を行なった。2-プロパノールとシクロヘキサンの混合比は8.0%（重量比）であった。

なお、 $R_w=[\text{H}_2\text{O}]/[\text{NP-6}]$ と $R_a=[\text{NH}_4\text{OH}]/[\text{NP-6}]$ の種々の条件における反応系の状態は、第1図のようであった。

そこで、 $R_a=1.0$ 、 $R_w=2.5$ ； $R_a=2.0$ 、 $R_w=5.0$ 及び $R_a=3.0$ 、 $R_w=7.5$ の3条件下で反応を行なった。これらの場合の反応時間による粒径変化は第2図で示される。第2図から反応時間48時間ほどで粒径の増大は見られなくなり、反応はほぼ完了するものと推定される。反応完了時の粒径測定結果は表-1の通りであった。何れの場合にも、単分散状の球

—36—

- 14 -

状の超微粒子が得られ、このことは電子顕微鏡によって確認された。

Ra=3.0、Rv=7.5の場合において、得られた超微粒子の反応時間と組成(Ba/Ti比)の分析結果を表-2に示す。100%収率条件下ではBa/Ti=1/1となり、チタン酸バリウム超微粒子が得られていることが判明した。

更に、この超微粒子のX線回折を調べたところ、第3図に示されるような鋭いピークをもつ回折パターンが得られ、調製された超微粒子は結晶性であることが判明した。

表-1

Ra	Rv	粒径(Å)
1.0	2.5	174±39
2.0	5.0	416±82
3.0	7.5	499±118

- 15 -

4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例1におけるNP-6/シクロヘキサン/アンモニア水系の可溶化状態図であり、また第2図は実施例1におけるチタン酸バリウム超微粒子製造の場合の反応時間と生成粒子径との関係を示すグラフである。更に第3図は実施例1における生成粒子のX線回折スペクトル図を示す。

特許出願人 株式会社 リ コ ー
代理人 弁理士 池 浦 敏 明
(ほか1名)

表-2

反応時間 (時間)	収 率 (%)	Ba/Ti
2	84.4	0.97
4	96.4	—
24	100.	0.98
72	100.	—

実施例 2

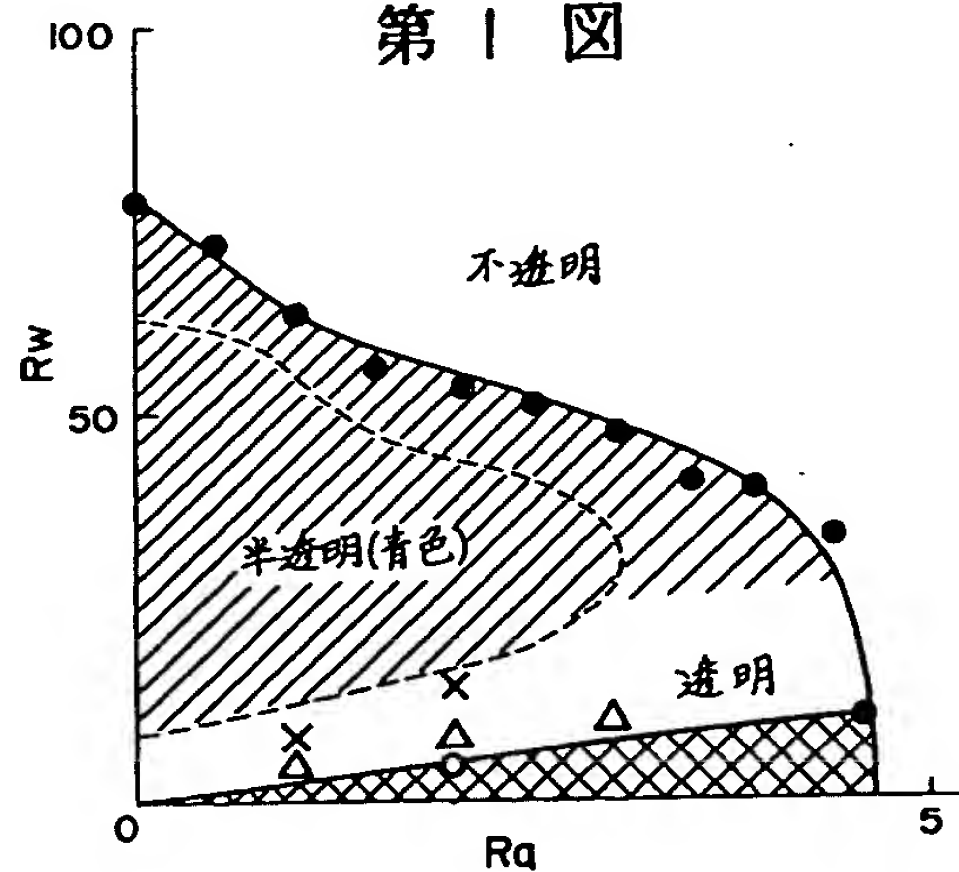
実施例1における2-プロパノールの代わりにメトオキシエタノールを用いた以外は、実施例1と同様にして加水分解反応を行なったところ、BaTiO₃の超微粒子が得られた。

実施例 3

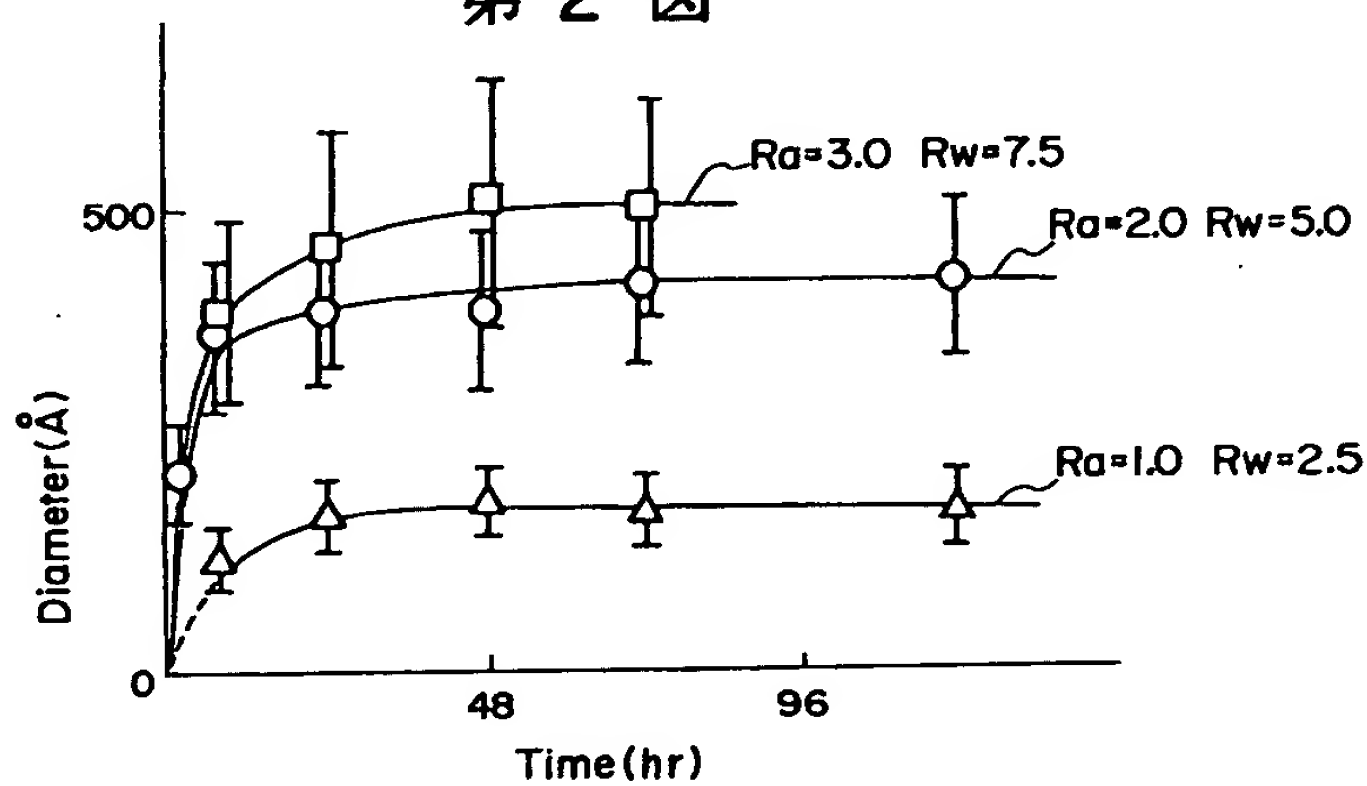
実施例1におけるバリウム-ジ-iso-プロポキシドの代わりに金属バリウムを用い、これにアルコールを添加してアルコキシドを調製し、更にこれにチタニウム-テトテ-n-ブトキシドを加え、過剰のアルコールを除去した混合アルコキシド溶液を用いた以外は、実施例1と同様にして加水分解反応を行なったところ、同様な超微粒子が得られた。

- 16 -

第 1 図



第 2 図



第 3 図

